

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/13727 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 31/04,  
37/40 // (A01N 31/04, 65:00, 37:40, 37:36, 31:02) (A01N  
37/40, 65:00, 37:36, 31:04, 31:02)

CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08344

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. August 2000 (25.08.2000)

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 40 283.3 25. August 1999 (25.08.1999) DE

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder und  
(72) Erfinder: SCHÜR, Jörg [DE/DE]; Heideweg 51, 41844  
Wegberg-Dalheim (DE).

(74) Anwälte: HELBING, Jörg usw.; Von Kreisler Seling  
Werner, Postfach 10 22 41, 50462 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,



(54) Title: PLANT PROTECTION

(54) Bezeichnung: PFLANZENSCHUTZ

WO 01/13727 A1

(57) Abstract: The invention relates to methods for protecting plants and/or parts of plants from insects and insect larvae and from microbial attack. Said methods comprise the distribution or application of special insecticides or antimicrobial compositions on or to the surface of the plants and/or plant parts and/or the distribution of the compositions in the plant and/or the plant part. The invention also relates to insecticides and biocides containing these insecticides or antimicrobial compositions and to the use of the insecticides or antimicrobial compositions for treating plants and/or plant parts.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Schützen von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen vor Insekten und Insektenlarven und vor mikrobiellem Befall, umfassend das Verteilen oder Auftragen von speziellen Insektiziden bzw. antimikrobiellen Zusammensetzungen auf der Oberfläche der Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteile und/oder das Verteilen der Zusammensetzungen in der Pflanze und/oder dem Pflanzenbestandteil; Insektizide und Biocide, umfassend diese Insektiziden bzw. antimikrobiellen Zusammensetzungen sowie die Verwendung der Insektiziden bzw. antimikrobiellen Zusammensetzungen zur Behandlung von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen.

## Pflanzenschutz

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Schützen von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen vor Insekten und Insektenlarven und vor mikrobiellem Befall, umfassend das Verteilen oder Auftragen von speziellen insektiziden bzw. antimikrobiellen Zusammensetzungen auf der Oberfläche der Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteile und/oder das Verteilen der Zusammensetzungen in der Pflanze und/oder dem Pflanzenbestandteil; Insektizide und Biozide, umfassend diese insektiziden bzw. antimikrobiellen Zusammensetzungen sowie die Verwendung der insektiziden bzw. antimikrobiellen Zusammensetzungen zur Behandlung von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen.

Pflanzen sind während ihres Anbaus und besonders nach der Ernte empfindlich gegenüber Schimmel, Bakterien, Insekten und Insektenlarven die die Qualität der Pflanzen oder des geernteten Pflanzenmaterials beeinträchtigen bzw. vernichten oder unbrauchbar machen. Darüber hinaus ist, insbesondere bei Pflanzen, die als Nahrungsmittel oder Futtermittel verwendet werden, ein großes Problem, dass durch Schimmel und Bakterien Toxine auf die Pflanzen und geernteten Pflanzenmaterialien aufgebracht werden, deren Verzehr für Mensch und Tier bedenklich ist. Insekten und Insektenlarven können besonders nach der Ernte, nämlich während der Lagerung bzw. im Zuge der Verarbeitung die Pflanzen kontaminieren oder vernichten. Diese Probleme werden noch dadurch erschwert, dass Biozide und Insektizide grundsätzlich eine Woche vor der Ernte abgesetzt werden müssen, so dass ein wirksamer antimikrobieller und insektizider Schutz zum Zeitpunkt der Ernte im allgemeinen nicht mehr vorliegt.

Es ist bekannt, dass Teebaumöl und Oreganoextrakte, wenn sie auf Pflanzen appliziert werden, als Repellant wirken, d. h. sie weisen eine gewisse insektizide Eigenschaft auf. Aus der JP-A-62126931 ist darüber hinaus bekannt, dass Gemüse zur Sterilisation mit einer wässrigen Lösung besprüht werden kann, die ein Flavonoid, einen Alkohol wie Ethanol, Propylenglycol oder Glycerin, eine organische Säure

und/oder ein Calciumsalz enthält. Diese Mittel gewährten jedoch keinen hinreichen- den Schutz der Pflanzen und Pflanzenbestandteile vor mikrobiellem und insektizi- dem Befall. Weiterhin sind in der WO 96/29895 und WO 98/58540 Prozeßhilfsmittel und Additive für Nahrungsmittel beschrieben, in denen spezielle antimikrobielle Zu- sammensetzungen eingesetzt werden, die als antimikrobielle Bestandteile minde- stens zwei GRAS(Generally Recognized As Safe)-Aromastoffe enthalten

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung beruht darin, ein Verfahren bereitzustellen, dass Pflanzen, insbesondere kurz vor oder nach der Ernte einen ausreichend antimi- krobiellen und/oder insektiziden Schutz verleiht. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die aus der WO 96/29895 und WO 98/58540 bekannten Zusam- mensetzungen geeignete antimikrobielle Eigenschaften aufweisen, die sie für den vor- liegenden Zweck geeignet scheinen lässt. Insbesondere wurde gefunden, dass diese Zusammensetzungen nicht nur als Repellant wirken, sondern *in vivo* auch Insekten und Insektenlarven am Wachstum oder der Vermehrung hindern. Schließlich wurde gefunden, dass unter diesen Zusammensetzungen diejenigen, die einen aromati- sche GRAS-Aroma-Alkohol, insbesondere die benzylalkoholhaltigen Zusammenset- zungen und diejenige, die sowohl einen lipophilen als auch einen hydrophilen GRAS- Aromastoff enthalten, eine besonders hohe antimikrobielle und insektizide Aktivität aufweisen. Aufgrund der Tatsache, dass sie toxikologisch unbedenklich sind, können diese Zusammensetzungen ebenfalls kurz vor oder nach der Ernte verwendet wer- den.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist demgemäß

- (1) ein Verfahren zum Schützen von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen vor mikrobiellem Befall, umfassend das Verteilen oder Auftragen einer antimikro- biellen Zusammensetzung auf der Oberfläche der Pflanzen und/oder Pflanzen- bestandteile, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung
  - (ii) wenigstens einen lipophilen GRAS(Generally Recognized As Safe)-Aroma- stoff und
  - (ii) wenigstens einen hydrophilen GRAS-Aromastoff
- enthält;

## 3

(2) eine bevorzugte Ausführungsform des in (1) definierten Verfahrens, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung ausschließlich aus GRAS-Aromastoffen besteht;

(3) ein Verfahren zum Schützen von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen **vor** mikrobiellem Befall, umfassend das Verteilen der antimikrobiellen Zusammensetzung in der Pflanze und/oder dem Pflanzenbestandteil, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung wenigstens zwei GRAS(Generally Recognized As Safe)-Aroma-stoffe enthält;

(4) eine bevorzugte Ausführungsform des in (3) definierten Verfahrens, wobei **die** antimikrobielle Zusammensetzung

- (A) einen oder mehrere GRAS-Aroma-Alkohole (a) oder deren Derivate und
- (B) einen oder mehrere Aromastoffe, ausgewählt aus
  - (b) Polypenolverbindungen und
  - (c) GRAS-Aromasäuren oder deren Derivate

enthält;

(5) eine bevorzugte Ausführungsform der in (3) und (4) definierten Verfahren, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung

- (a1) Benzylalkohol als notwendigen Bestandteil und gegebenenfalls
- (a2) einen oder mehrere weitere GRAS-Aroma-Alkohole oder deren Derivate **und**
- (b) eine oder mehrere Polypenolverbindungen und/oder
- (c) eine oder mehrere GRAS-Säuren oder deren Derivate

enthält;

(6) eine bevorzugte Ausführungsform des in (3) bis (5) definierten Verfahrens, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung wie in (1) und (2) definiert ist;

(7) ein Verfahren zum Schützen von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen **vor** Insekten und Insektenlarven, umfassend

- (i) das Verteilen oder Auftragen einer insektiziden Zusammensetzung auf **der** Oberfläche der Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteile und/oder
- (ii) das Verteilen einer insektiziden Zusammensetzung in der Pflanze und/oder dem Pflanzenbestandteil,

wobei die insektizide Zusammensetzung eine wie in (1) bis (6) definierte GRAS-aromastoffhaltige Zusammensetzung ist;

(8) ein Insektizid und/oder Repellant, umfassend eine wie in (1) bis (5) definierte insektizide Zusammensetzung;

- (9) ein Biozid, insbesondere ein Fungizid und Bakterizid umfassend eine wie in (1) bis (5) definierte, vorzugsweise eine wie in (1) und (2) definierte Zusammensetzung;
- (10) die Verwendung der in (1) bis (5) definierten Zusammensetzung, vorzugsweise der in (1) und (2) definierten Zusammensetzung, zur Behandlung von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen.

Der Begriff "Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteile" im Sinne der vorliegenden Erfindung ist dabei wie folgt zu verstehen: Während der Anzucht, dem Anbau bis hin zur Ernte spricht man von lebensfähigen Organismen, d. h. "Pflanzen". Beim Erntevorgang wird die Pflanze in einzelne Bestandteile zerteilt, diese aus Pflanzenmaterial bestehenden Bestandteile sind hier als "Pflanzenbestandteile" bezeichnet.

Im folgenden werden die erfindungsgemäß einsetzbaren Stoffe im einzelnen näher beschrieben:

Die vorstehend in (1) bis (5) genannten GRAS-Aromastoffe, GRAS-Aroma-Alkohole und GRAS-Aromasäuren sind von der FDA-Behörde zur Verwendung in Nahrungsmitteln als gewerbesicher anerkannt (GRAS = Generally Recognized As Safe In Food). Bei den erwähnten GRAS-Aromastoffen handelt es sich um solche Verbindungen, die in FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Lists GRAS 3-15 Nr. 2001-3815 (Stand 1997) genannt sind. In dieser Liste sind natürliche und naturidentische Aromastoffe aufgeführt, die von der amerikanischen Gesundheitsbehörde FDA zur Verwendung in Nahrungsmitteln zugelassen sind: FDA Regulation 21 CFR 172.515 für naturidentische Aromastoffe (Synthetic Flavoring Substances and Adjuvants) und FDA Regulation 21 CFR 182.20 für natürliche Aromastoffe (Natural Flavoring Substances and Adjuvants). Geeignete GRAS-Aromastoffe gemäß der vorliegenden Erfindung sind z. B. (a) GRAS-Aroma-Alkohole oder deren Derivate, (b) Polyphenolverbindungen, (c) GRAS-Aromasäuren oder deren Derivate, (d) Phenole oder deren Derivate, (e) Ester, (f) Terpene, (g) Acetale, (h) Aldehyde und (i) etherische Öle.

Im einzelnen können beispielsweise folgende GRAS-Aroma-Alkohole zum Einsatz kommen:

Benzylalkohol, Acetoin (Acetyl methyl carbinol), Ethylalkohol (Ethanol), Propylalkohol (1-Propanol), iso-Propylalkohol (2-Propanol, Isopropanol), Propylenglykol, Glycerin, n-Butylalkohol (n-Propylcarbinol), iso-Butylalkohol (2-Methyl-1-propanol), Hexylalkohol (Hexanol), L-Menthol, Octylalkohol (n-Octanol), Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-ol),  $\alpha$ -Methylbenzylalkohol (1-Phenylethanol), Heptylalkohol (Heptanol), n-Amylalkohol (1-Pentanol), iso-Amylalkohol (3-Methyl-1-butanol), Anisalkohol (4-Methoxybenylalkohol, p-Anisalkohol), Citronellol, n-Decylalkohol (n-Decanol), Geraniol,  $\beta$ - $\gamma$ -Hexanol (3-Hexenol), Laurylalkohol (Dodecanol), Linalool, Nerolidol, Nonadienol (2,6-Nonadien-1-ol), Nonylalkohol (Nonanol-1), Rhodinol, Terpineol, Borneol, Cineol (Eucalyptol), Anisol, Cuminylalkohol (Cuminol), 10-Undecen-1-ol, 1-Hexadecanol. Als Derivate können sowohl natürliche oder naturidentische Derivate als auch synthetische Derivate eingesetzt werden. Geeignete Derivate sind z. B. die Ester, Ether und Carbonate der vorstehend genannten GRAS-Aroma-Alkohole. Besonders bevorzugte GRAS-Aroma-Alkohole sind Benzylalkohol, 1-Propanol, Glycerin, Propylenglycol, n-Butylalkohol, Citronellol, Hexanol, Linalool, Acetoin und deren Derivate.

Als Komponente (b) können die folgenden Polyphenole eingesetzt werden:

Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol, Cyclohexan, Resveratrol, Usninsäure, Acylpolyphenole, Lignine, Anthocyane, Flavone, Catechine, Gallussäurederivate (z. B. Tannine, Gallotannin, Gerbsäuren, Gallus-Gerbsäuren), Carnosol, Carnosolsäure (einschließlich deren Derivate wie (2,5-Dihydroxyphenyl)carboxyl- und (2,5-Dihydroxyphenyl)alkylencarboxylsubstitutionen, Salze, Ester, Amide), Kaffesäure und deren Ester und Amide, Flavonoide (z. B. Flavon, Flavonol, Isoflavon, Gossypetin, Myrecetin, Robinetin, Apigenin, Morin, Taxifolin, Eriodictyol, Naringin, Rutin, Hesperidin, Troxerutin, Chrysin, Tangeritin, Luteolin, Catechine, Quercetin, Fisetin, Kaempferol, Galangin, Rotenoide, Aurone, Flavonole, Diole), Extrakte aus z. B. Camellia Primula. Weiterhin können auch deren mögliche Derivate, z. B. Salze, Säuren, Ester, Oxide und Ether verwendet werden. Das besonders bevorzugte Polyphenol ist Tannin (eine GRAS-Verbindung).

Als Komponente (c) können beispielsweise folgende GRAS-Säuren zum Einsatz kommen:

Essigsäure, Aconitsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Apfelsäure (1-Hydroxybernsteinsäure), Capronsäure, Hydrozimtsäure (3-Phenyl-1-propionsäure), Pelargonsäure (Nonansäure), Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure), Phenoxyessigsäure (Glykolsäurephenylether), Phenylessigsäure ( $\alpha$ -Toluolsäure), Valeriansäure (Pentansäure), iso-Valeriansäure (3-Methylbutansäure), Zimtsäure (3-Phenylpropensäure), Citronensäure, Mandelsäure (Hydroxyphenylessigsäure), Weisäure (2,3-Dihydroxybutandisäure; 2,3-Dihydroxybernsteinsäure), Fumarsäure, Tanninsäure und deren Derivate.

Geeignete Derivate der GRAS-Aromasäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Ester (z. B. C<sub>1-6</sub>-Alkylester und Benzylester), Amide (einschließlich N-substituierte Amide) und Salze (Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze der vorstehend genannten Säuren zu verstehen. Ebenfalls umfassen Derivate im Sinne der vorliegenden Erfindung Modifikationen der Seitenketten-Hydroxyfunktionen (z. B. Acyl- und Alkylderivate) und Modifikationen der Doppelbindungen (z. B. die perhydrierten und hydroxilierten Derivate der genannten Säuren).

Als Komponente (d) können folgende Phenolverbindungen zum Einsatz kommen:

Thymol, Methyleugenol, Acetyleugenol, Safrol, Eugenol, Isoeugenol, Anethol, Phenol, Methylchavicol (Estragol; 3-4-Methoxyphenyl-1-propen), Carvacrol,  $\alpha$ -Bisabolol, Fornesol, Anisol (Methoxybenzol) und Propenylguaethol (5-Prophenyl-2-ethoxaphenol) und deren Derivate. Derivate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, in denen die phenolische Hydroxylgruppe verestert oder verethert ist.

Als GRAS-Ester (Komponente (e)) kommen beispielsweise Allicin und die folgenden Acetate Iso-Amylacetat (3-Methyl-1-butylacetat), Benzylacetat, Benzylphenylacetat, n-Butylacetat, Cinnamylacetat (3-Phenylpropenylacetat), Citronellylacetat, Ethylacetat (Essigester), Eugenolacetat (Acetyleugenol), Geranylacetat, Hexylacetat (Hexanylethanoat), Hydrocinnamylacetat (3-Phenyl-propylacetet), Linalylacetat, Octylacetat, Phenylethylacetat, Terpinylacetat, Triacetin (Glyceryltriacetat), Kaliumacetat, Natriumacetat und Calciumacetat zum Einsatz. Weitere geeignete Ester sind die Esterderivate der vorstehend definierten Säuren (Komponente (b2)).

7  
Als Terpene (Komponente (f)) kommen z. B. Campher, Limonen und  $\beta$ -Caryophyllen in Betracht.

Zu den verwendbaren Acetalen (Komponente (g)) zählen z. B. Acetal, Acetaldehyd-dibutylacetal, Acetaldehyddipropylacetal, Acetaldehydphenethylpropylacetal, Zimtaldehydethylenglycolacetal, Decanaldimethylacetal, Heptanaldimethylacetal, Heptanalglycerylacetal und Benzaldehydpropylenglykolacetal.

Als Aldehyde (Komponente (h)) sind z. B. Acetylaldehyd, Anisaldehyd, Benzaldehyd, iso-Butylaldehyd (Methyl-1-propanal), Citral, Citronellal, n-Caprialdehyd (n-Decanal), Ethylvanillin, Fufurol, Heliotropin (Piperonal), Heptylaldehyd (Heptanal), Hexylaldehyd (Hexanal), 2-Hexenal ( $\beta$ -Propylacrolein), Hydrozimtaldehyd (3-Phenyl-1-propanal), Laurylaldehyd (Docdecanal), Nonylaldehyd (n-Nonanal), Octylaldehyd (n-Octanal), Phenylacetaldehyd (1-Oxo-2-phenylethan), Propionaldehyd (Propanal), Vanillin, Zimtaldehyd (3-Phenylpropenal), Perillaaldehyd und Cuminaldehyd verwendbar.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind beispielsweise auch die im folgenden aufgeführten etherischen Öle und/oder die alkoholischen, glykolischen oder durch  $\text{CO}_2$ -Hochdruckverfahren erhaltenen Extrakte aus den genannten Pflanzen (Komponente (i)):

- (i1) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Alkoholen: Melisse, Koriander, Kardamom, Eukalyptus;
- (i2) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Aldehyden: Eukalyptus citriodora, Zimt, Zitrone, Lemongras, Melisse, Citronella, Limette, Orange;
- (i3) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Phenolen: Oreganum, Thymian, Rosmarin, Orange, Nelke, Fenchel, Campher, Mandarine, Anis, Cascarille, Estragon und Piment;
- (i4) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Acetaten: Lavendel;
- (i5) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Estern: Senf, Zwiebel, Knoblauch;
- (i6) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Terpenen: Pfeffer, Pomeranze, Kummel, Dill, Zitrone, Pfefferminz, Muskatnuß.

Nachfolgend wird die antimikrobielle Zusammensetzung des vorstehend definierten Verfahrens (1) näher erläutert. In dieser Zusammensetzung sind die lipophilen GRAS-Aromastoffe vorzugsweise ausgewählt aus (a) lipophilen GRAS-Aroma-Alkoholen oder deren Derivate, (b) Polyphenolverbindungen, (c) lipophilen GRAS-Aromasäuren oder deren Derivate, (d) Phenolen oder deren Derivate, (e) lipophilen Estern, (f) Terpenen, (g) Acetalen, (h) lipophilen Aldehyden und (i) etherischen Ölen. Die antimikrobielle Zusammensetzung enthält vorzugsweise zwei der genannten GRAS-Aromastoffe.

Geeignete lipophile GRAS-Aroma-Alkohole (a<sub>1</sub>) aus den vorstehend definierten Alkoholen (a) sind dabei insbesondere:

aromatischen GRAS-Aroma-Alkoholen, umfassend Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, 1-Phenylethanol, Zimtalkohol, Hydrozimtalkohol, 1-Phenyl-1-Propanol und Anisalkohol und aliphatischen GRAS-Aroma-Alkoholen, umfassend n-Butylalkohol, iso-Butylalkohol, Hexylalkohol, L-Menthol, Octylalkohol, Heptylalkohol, n-Amylalkohol, iso-Amylalkohol, Anisalkohol, Citronellol, n-Decylalkohol, Geraniol,  $\beta$ - $\gamma$ -Hexanol, Laurylalkohol, Linalool, Nerolidol, Nonadienol, Nonylalkohol, Rhodinol, Terpineol, Borneol, Clineol, Anisol, Cuminalkohol, 10-Undecen-1-ol und 1-Hexadecanol und deren Derivate. Hierbei sind die aromatischen GRAS-Aroma-Alkohole uns insbesondere Benzylalkohol bevorzugt.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der hydrophile GRAS-Aromastoff ein hydrophiler, alkoholischer GRAS-Aromastoff (a<sub>2</sub>) oder ein hydrophiler, nichtalkoholischer GRAS-Aromastoff ist, wobei der hydrophile, alkoholische GRAS-Aromastoff (a<sub>2</sub>) vorzugsweise ein einwertiger oder mehrwertiger Alkohol mit 2 bis 10, besonders bevorzugt mit 2 bis 7 C-Atomen ist, der insbesondere ausgewählt ist aus Acetoin, Ethylalkohol, Propylalkohol, iso-Propylalkohol, Propylenglykol und Glycerin und der hydrophile, nichtalkoholische GRAS-Aromastoff eine hydrophile organische GRAS-Aromasäure (c<sub>2</sub>) mit 1 bis 15 C-Atomen oder ein physiologisches Salz derselben, ein hydrophiles Acetat (e<sub>2</sub>) oder ein hydrophiler Aldehyd (h<sub>2</sub>) ist. Bevorzugte hydrophile organische Säuren (c<sub>2</sub>) sind dabei solche, die 2 bis 10 C-Atome aufweisen und insbesondere Essigsäure, Aconitsäure, Ameisensäure, Apfelsäure, Milchsäure, Phenylsäure, Citronensäure, Mandelsäure, Weinsäure, Fumarsäure, Tanninsäure,

**g**

Hydrozimtsäure und deren physiologischen Salze. Das hydrophile Acetat ( $e_h$ ) ist vorzugsweise Allicin, Triacetin, Kaliumacetat, Natriumacetat und Calciumacetat. Der hydrophile Aldehyd ( $h_h$ ) ist vorzugsweise aus Furfurol, Propionaldehyd und Vanillin.

Die lipophile Polyverbindung (b), Phenole oder deren Derivate (d), Terpene (f), Acetale (g) und etherischen Öle (i) in der Zusammensetzung des Verfahrens (1) sind dabei bevorzugt die vorstehend definierten Verbindungen (b), (d), (f), (g) und (i). Die lipophilen GRAS-Aromasäuren oder deren Derivate (c<sub>1</sub>), lipophilen Ester (e<sub>1</sub>) und lipophilen Aldehyde umfassen alle spezifisch genannten Säuren, Ester und Aldehyde mit Ausnahme der vorstehend spezifisch genannten Verbindungen (c<sub>h</sub>), (e<sub>h</sub>) und (h<sub>h</sub>).

In bevorzugter Ausführungsform des Verfahrens (1) enthält die antimikrobielle Zusammensetzung entweder

- (i) zwei lipophile GRAS-Aroma-Alkohole (a<sub>1</sub>), jedoch kein Benzylalkohol und keine Polyphenolverbindungen (b) oder
- (ii) Benzylalkohol und/oder eine Polyphenolverbindung (b), jedoch keine weiteren GRAS-Aroma-Alkohole.

Hierbei ist besonders bevorzugt, wenn die antimikrobielle Zusammensetzung ausschließlich nichtalkoholische, hydrophile GRAS-Aromastoffe, insbesondere ausschließlich eine hydrophile GRAS-Aromasäure (c<sub>h</sub>) enthält und wenn die antimikrobielle Zusammensetzung 0,01 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 90 Gew.-% Benzylalkohol oder Polyphenolverbindungen (b) und 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-% hydrophile, nicht-alkoholische GRAS-Aromastoffe enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens (1) enthält die antimikrobielle Zusammensetzung

- (A) einen oder mehrere GRAS-Aroma-Alkohole (a) oder deren Derivate und
- (B) einen oder mehrere Aromastoffe, ausgewählt aus Polyphenolverbindungen (b) und lipophile GRAS-Aromasäuren oder deren Derivate (c).

Bevorzugt ist dabei, wenn die Zusammensetzung 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 99 Gew.-%, Komponente (a); 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10

Gew.-%, Komponente (b) und 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, Komponente (c) enthält.

Daneben kann die antimikrobielle Zusammensetzung weitere GRAS-Aromastoffe, ausgewählt aus (d) Phenolen oder deren Derivate, (e,) lipophilen Estern, (f) Terpenen, (g) Acetalen, (h,) lipophilen Aldehyden und (i) etherischen Ölen enthalten.

Weiterhin ist bevorzugt, wenn die die Komponente (A) der antimikrobiellen Zusammensetzung Benzylalkohol als notwendigen Bestandteil (a1) und gegebenenfalls einen oder mehrere weitere lipophile GRAS-Aroma-Alkohole oder deren Derivate (a,) enthält. Vorzugsweise enthält diese antimikrobielle Zusammensetzung 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 75 Gew.-% Benzylalkohol; 0 bis 99,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 99 Gew.-% Komponente (a,); und 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% Komponente (b), 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-% Komponente (c).

Die hierbei eingesetzte Zusammensetzung kann weitere lipophile GRAS-Aromastoffe (d) - (i), wie vorstehend definiert, enthalten, vorzugsweise 0,001 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 9 Gew.-%, der weiteren GRAS-Aromastoffe (d) - (i). Diese weiteren lipophilen GRAS-Aromastoffe sind besonder bevorzugt Phenole (d) und/oder etherische Öle (i).

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens (1) besteht die Komponente (A) der antimikrobiellen Zusammensetzung aus zwei lipophilen GRAS-Aroma-Alkoholen und die Komponente (B) enthält wenigstens eine Polyphenolverbindung (b). Hierbei ist die Polyphenolverbindung (b) bevorzugt Tannin, wobei eine Zusammensetzung, die 20 -98 Gew.-% Benzylalkohol und 0,01 - 10 Gew.-% Tannin enthält, besonders bevorzugt ist.

Nachfolgend werden bevorzugte Ausführungsformen der in den Verfahren (3) und (7) eingesetzten antimikrobiellen/insektiziden Zusammensetzung näher erläutert: Vorzugsweise enthält die antimikrobielle/insektiziden Zusammensetzung wenigstens einen GRAS-Aroma-Alkohol (a), insbesondere Benzylalkohol. Dabei sind solche Zu-

sammensetzungen bevorzugt, die weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, Ethanol, Isopropanol oder Benzylalkohol oder eines Gemisches dieser Stoffe enthalten.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Verfahren (3) und (7) enthält die antimikrobielle/insektizide Zusammensetzung wenigstens einen hydrophilen, alkoholischen GRAS-Aromastoff und/oder einen hydrophilen, nichtalkoholischen GRAS-Aromastoff. Der Anteil der hydrophilen, alkoholischen GRAS-Aromastoffe darf bis zu 99 Gew.-% der insektiziden Zusammensetzung betragen und beträgt vorzugsweise 30 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 95 Gew.-%. Der Anteil der hydrophilen, nichtalkoholischen GRAS-Aromastoffe in der insektiziden Zusammensetzung darf bis zu 90 Gew.-% betragen und beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%. Dabei sind solche Zusammensetzungen bevorzugt, die neben den genannten hydrophilen Verbindungen weiterhin Benzylalkohol und/oder eine Polyphenolverbindung (b) enthalten.

Hydrophile, alkoholische GRAS-Aromastoffe sind die vorstehend definierten Verbindungen (a<sub>n</sub>). Hydrophile, nichtalkoholische GRAS-Aromastoffe sind insbesondere die vorstehend definierten organischen Säuren (c<sub>n</sub>).

Weitere bevorzugt einsetzbare antimikrobielle/insektizide Zusammensetzungen sind die vorstehend unter (4) und (5) angeführten Zusammensetzungen. Die unter (4) definierte Zusammensetzung kann dabei

0,1 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 99 Gew.-%, Komponente (a),  
0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, Komponente (b) und  
0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, Komponente (c)  
enthalten.

Die Komponente (a) enthält in dieser Ausführungsform der Erfindung einen oder mehrere GRAS-Aroma-Alkohole. Bevorzugt ist der Einsatz von zwei oder drei GRAS-Aroma-Alkoholen. Das Mischungsverhältnis der Komponente (a) zu Komponenten (b) liegt vorzugsweise zwischen 10.000 : 1 und 1 : 10.000, besonders be-

vorzugt zwischen 1000 : 1 und 1:1000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 100 : 1 und 1 : 100.

In dem vorstehend unter (4) definierten erfindungsgemäßen Verfahren können noch weitere GRAS-Aromastoffe wie die vorstehend definierten GRAS-Aroma-Alkohole oder deren Derivate (a) mit Ausnahme von Benzylalkohol, Polyphenolverbindungen (b), Säuren (c), Phenole (d), Ester (e), Terpene (f), Acetale (g), Aldehyde (h) und etherischen Öle (i) enthalten.

Bevorzugte antimikrobielle/insektizide Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche, die weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% Benzylalkohol oder eines Gemisches von Benzylalkohol mit Ethanol und/oder Isopropanol enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die antimikrobielle/insektizide Zusammensetzung wenigstens einen hydrophilen, alkoholischen GRAS-Aromastoff und/oder einen hydrophilen, nichtalkoholischen GRAS-Aromastoff. Bezuglich des Anteils der hydrophilen Verbindung und hinsichtlich besonders bevorzugter hydrophiler Verbindungen wird auf die vorstehend erwähnten Angaben verwiesen. Besonders bevorzugt in diesem Zusammenhang sind solche antimikrobielle/insektizide Zusammensetzungen, die neben Benzylalkohol und den genannten hydrophilen GRAS-Aromastoffen noch Polyphenolverbindungen enthalten.

Wie vorstehend unter (5) erwähnt, enthält die insektizide oder antimikrobielle Zusammensetzung in einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens,

- (a1) Benzylalkohol als notwendigen Bestandteil und gegebenenfalls
- (a2) einen oder mehrere weitere GRAS-Aroma-Alkohole oder deren Derivate und
- (b) eine oder mehrere Polyphenolverbindungen und/oder
- (c) eine oder mehrere GRAS-Säuren oder deren Derivate.

Geeignete Mengen der Komponenten (a1), (a2), (b) und (c) in der vorstehend definierten insektiziden und antimikrobiellen Zusammensetzung sind dabei:

0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 75 Gew.-% Benzylalkohol;

0 bis 99,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 99 Gew.-% Komponente (a2);

0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% Komponente (b1) und/oder

0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-% Komponente (b2).

Die besonders bevorzugte insektizide und antimikrobielle Zusammensetzung kann weiterhin noch die bereits erwähnten Komponenten (d) bis (i) enthalten, die ebenfalls GRAS-Aromastoffe sind.

Der Anteil der Komponenten (d) - (i) in der antimikrobiellen Zusammensetzung ist vorzugsweise kleiner oder gleich 25 Gew.-% und liegt bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 9 Gew.-%. Bevorzugt unter den weiteren GRAS-Aromastoffen sind die Phenole (d) und etherische Öle (i).

Am bevorzugtesten für die Verfahren (3) und (7) der vorliegenden Erfindung sind solche antimikrobielle bzw. insektizide Zusammensetzungen, die den vorstehend unter (1) und (2) definierten Zusammensetzungen entsprechen, d. h. Zusammensetzungen, die wenigstens einen hydrophilen GRAS-Aromastoff aufweisen, wobei deren insektizid bzw. antimikrobiell wirksamer Bestandteil ggf. ausschließlich aus GRAS-Aromastoffen besteht, d. h. keine "Derivate" der GRAS-Aromastoffe enthält. Als Beispiel einer solchen Zusammensetzung ist ein Gemisch aus Benzylalkohol, einem oder zwei der vorstehend genannten GRAS-Aroma-Alkohole (a2) und Tanninsäure zu nennen. Dieses Gemisch enthält dabei vorzugsweise 20 bis 98 Gew.-% Benzylalkohol und 0,01 - 10 Gew.-% Tanninsäure. Ein weiteres Beispiel einer bevorzugten Zusammensetzung ist ein Gemisch aus 2 Alkoholen, einem Polyphenol (insbesondere Tanninsäure) und einem etherischen Öl (insbesondere einem phenolischen etherischen Öl, Komponente (h3)).

Neben den Komponenten (a) bis (i) können die antimikrobiellen/insektiziden Zusammensetzungen zusätzlich noch weitere Verbindungen (j) wie Alkohole (j1) Emul-

gatoren (j2), Stabilisatoren (j3), Antioxidantien (j4), Konservierungsmittel (j5), Lösemittel (j6), Trägerstoffe (j7) etc. enthalten.

Die Lösemittel (j6) sind z. B. pflanzliche Stoffe einschließlich Rapsöl, Sojaöl, Speisefettsäuren etc. und chemische Lösemittel einschließlich Nitroterpentine, Polyurethane, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Isoparaffin etc. und Gemische derselben.

Der Anteil der Komponenten (j) an der insektiziden bzw. antimikrobiellen Zusammensetzung darf bis 95 Gew.-% betragen, ist vorzugsweise kleiner als 10 Gew.-% und liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%.

Bei den Alkoholen (j1) handelt es sich erfindungsgemäß um einwertige oder mehrwertige Alkohole mit 2 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 7 C-Atomen, wobei die GRAS-Alkohole (a) hiervon nicht umfaßt sind. Vorzugsweise werden solche Mengen an GRAS-Aroma-Alkoholen (a) und weiteren Alkoholen (j1) eingesetzt, dass deren Mischungsverhältnis zwischen 1000 : 1 und 1 : 1000, insbesondere zwischen 100 : 1 und 1 : 100 und besonders bevorzugt zwischen 10 : 1 und 1 : 10 liegt.

Besonders bevorzugt in dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Verwendung von Systemen, die ausschließlich aus GRAS-Aromastoffen bestehen, insbesondere dann wenn die behandelten Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteile später als Nahrungsmittel, Getränke oder Genußmittel verzehrt werden oder anderweitig mit dem menschlichen Körper in Verbindung kommen, da hierdurch eine Kontamination der Pflanzen und/oder der Pflanzenbestandteile mit Nicht-GRAS-Verbindungen unterbunden wird. Weiterhin sollte darauf geachtet werden, dass die insektizide und antimikrobielle Zusammensetzung frei von Ethanol und Isopropanol ist bzw. frei von bedenklichen Dosierungen von Ethanol und Isopropanol ist, da diese Stoffe sowohl von den Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen absorbiert werden können, als auch von den Personen, die diese Pflanzen weiter verarbeiten, eingeatmet werden können. Darüber hinaus kann bei der Verwendung dieser Verbindungen Explosionsgefahr bestehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Behandlung von Pflanzen während der Anzucht und dem Anbau, insbesondere auch kurz vor der Ernte (z. B. während der letzten Woche vor der Ernte) und auch nach der Ernte der Pflanzen. Die insektizide und/oder antimikrobielle Behandlung kann dabei sowohl durch Applikation auf die Oberfläche der Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteile (z. B. durch Sprühen, Tauchen, Vernebeln etc.) als auch während des Anbaus der Pflanzen durch Zusatz der insektiziden bzw. antimikrobiellen Zusammensetzung zu Nährböden, Nährflüssigkeiten, Wasser, etc. erfolgen. Auf die letztgenannte Weise wird die insektizide bzw. antimikrobielle Zusammensetzung in der Pflanze bzw. dem Pflanzenbestandteil verteilt. Die insektizide und/oder antimikrobielle Zusammensetzung kann dabei sowohl unverdünnt, als auch verdünnt in wässrigen Lösungsmittelsystemen, organischen Lösungsmittelsystemen und/oder Ölsuspensionen mit den Pflanzen in Verbindung gebracht werden.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Applikation auf Pflanzenoberflächen Konzentrationen von insektizider und/oder antimikrobieller Zusammensetzung im Bereich von 0,001 bis 100 mg/g Pflanze vorzugsweise von 0,1 bis 10 mg/g Pflanze einen ausreichenden insektiziden und antimikrobiellen Schutz gewährleisten. Bei der Applikation in Nährmedien und Nährösungen ist eine Konzentration der antimikrobiellen Zusammensetzung von 0,001 bis 100, vorzugsweise 0,1 bis 10 mg/g Nährboden, bzw. Nährlösung ausreichend. Aus ökonomischen Gründen ergibt sich selbstverständlich, dass eine möglichst geringe Konzentration der insektiziden bzw. antimikrobiellen Zusammensetzung eingesetzt wird.

Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von z. B. Baumwolle, Getreide, Reis, Mais, Kartoffeln, Tabak, Kaffee, Kakao, Tee, Gemüse, Obst, Saatgut der genannten Pflanzen, Nüsse, Gewürzen, Kräutern, Zierpflanzen, Zucht- und Schnittblumen sowie zur Pflanzenkultivierung.

Insbesondere werden durch das erfindungsgemäße Verfahren die in der folgenden Liste aufgeführten Mikroorganismen, Verderbniserreger, Mykotoxinbildner und Parasiten signifikant verringert, wenn nicht sogar vollständig unterdrückt.

SchimmelpilzeKultur/Pflanze (z. B.)

Mehltauarten	Getreide (Feldpilze)
Rostpilze	Getreide (Feldpilze)
Blattfleckenpilze	Getreide (Feldpilze)
Fusarium-Arten	Getreide (Feldlagerpilze)
Aspergillus-Arten	Getreide (Lagerpilze)
Penicillium-Arten	Getreide (Lagerpilze)
Rhizoctonia	Tabak, Raps
Peroniaspora	Tabak
Phytophthora	Tabak
Botrytis cinerea	Tabak
Rhizoctonia solani	Reis
Aspergillus Ocraceus	Kaffee
Aspergillus Niger	Kaffee
Clavosporium Fusarium	Kaffee
Penicillium	Kaffee

ParasitenKultur/Pflanze (z. B.)

Lepidopteren	Tomaten; Baumwolle
Lepidopteren (Chilo suppressalis)	Reis
(Chaphalocrosis medinalis)	Reis
(Ostrina nubilalis)	Mais
Myzus persicae	Tabak

VirenKultur/Pflanze (z. B.)

Tomatenmosaikvirus	Tomaten
X-Virus	Kartoffeln
Y-Virus	Kartoffeln

Rice Stripe Virus	17	Reis
TYM-Virus		Raps
Rizomania		Zuckerrübe
BNYVV		Zuckerrübe

Die erfindungsgemäßen Insektizide und Biozide (d.h. Bakterizide, Fungizide, Viruzide, Sporizide) können neben der insektiziden bzw. antimikrobiellen Zusammensetzung noch weitere Verbindungen, wie die vorstehend genannten Verbindungen (i1) bis (i7) enthalten. Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Insektizide und Biozide auch in Form von Retardzusammensetzungen vorliegend. Solche Retardzusammensetzungen sind insbesondere bei der Verwendung in Nährböden bevorzugt, um somit eine möglichst lang anhaltende insektizide bzw. biozide Wirksamkeit zu gewährleisten. Geeignete Retardzusammensetzungen sind beispielsweise Mikrokapseln oder Coatings, in denen der Wirkstoff mit einem geeigneten Verkapselungs- oder Coatingmaterial, wie z.B. Cellulosederivaten verkapselt oder gecoated ist.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Weitere neben der Zusammensetzung des nachfolgenden Beispiels geeignete insektizide und antimikrobielle Zusammensetzungen sind in der WO 96/29859 und der WO 98/58540 genannt, auf die hier explizit Bezug genommen wird.

### Beispiele

Die nachfolgenden Kulturpflanzen werden mit einer insektiziden/antimikrobiellen Zusammensetzung besprüht, die die folgenden Bestandteile (in Gew.-%) enthält:

10,0 % Polyphenol (hier: Tannin)  
 18,2 % Benzylalkohol  
 60,0 % Propylenglykol  
 8,0 % Milchsäure  
 3,8 % etherisches Öl (hier: ein phenolhaltiges etherisches Öl)

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 zusammengefasst.

Tabelle 1: Weizen

	50%ige Lösung in	Sprühmittel	Schimmelpilze § 35 LMBG (S.A.)	Parasitenlarven (S.A.)
W-0		O-Probe unbehandelt	$5 \times 10^4$ /g	besiedelt 6 Monate nach Ernte
W-1	Wasser	0,001 mg/g	$7 \times 10^3$ /g	kein Wachstum
W-2	Wasser	0,01 mg/g	$1 \times 10^3$ /g	kein Wachstum
W-3	Wasser	0,1 mg/g	$6 \times 10^2$ /g	kein Wachstum
W-4	Wasser	1 mg/g	$7 \times 10^1$ /g	kein Wachstum
W-5	Wasser	10 mg/g	$2 \times 10^1$ /g	kein Wachstum
W-6	Wasser	100 mg/g	< 10/g	kein Wachstum
W-7	Lösemittel*	0,001 mg/g	$5 \times 10^3$ /g	kein Wachstum
W-8	Lösemittel*	0,01 mg/g	$4 \times 10^3$ /g	kein Wachstum
W-9	Lösemittel*	0,1 mg/g	$3 \times 10^2$ /g	kein Wachstum
W-10	Lösemittel*	1 mg/g	$6 \times 10^1$ /g	kein Wachstum
W-11	Lösemittel*	10 mg/g	$3 \times 10^1$ /g	kein Wachstum
W-12	Lösemittel*	100 mg/g	$1 \times 10^1$ /g	kein Wachstum

\* hier Rapsöl

Tabelle 2: Tabak

	50%ige Lösung in	Sprühmittel	Schimmelpilze § 35 LMBG (S.A.)	Parasitenlarven (S.A.)
T-0		O-Probe unbehandelt	$6 \times 10^4/g$	besiedelt 6 Monate nach Ernte
T-1	Wasser	0,001 mg/g	$5 \times 10^4/g$	kein Wachstum
T-2	Wasser	0,01 mg/g	$1 \times 10^4/g$	kein Wachstum
T-3	Wasser	0,1 mg/g	$8 \times 10^3/g$	kein Wachstum
T-4	Wasser	1 mg/g	$4 \times 10^2/g$	kein Wachstum
T-5	Wasser	10 mg/g	$6 \times 10^1/g$	kein Wachstum
T-6	Wasser	100 mg/g	< 10/g	kein Wachstum
T-7	Lösemittel*	0,001 mg/g	$6 \times 10^4/g$	kein Wachstum
T-8	Lösemittel*	0,01 mg/g	$8 \times 10^3/g$	kein Wachstum
T-9	Lösemittel*	0,1 mg/g	$2 \times 10^3/g$	kein Wachstum
T-10	Lösemittel*	1 mg/g	$4 \times 10^2/g$	kein Wachstum
T-11	Lösemittel*	10 mg/g	$6 \times 10^1/g$	kein Wachstum
T-12	Lösemittel*	100 mg/g	$4 \times 10^1/g$	kein Wachstum

\* hier Rapsöl

Tabelle 3: Rohkaffee

	50%ige Lösung in	Sprühmittel	Schimmelpilze § 35 LMBG (S.A.)	Parasitenlarven
K-0		O-Probe unbehandelt	$4 \times 10^4$ /g	besiedelt 6 Monate nach Ernte
K-1	Wasser	0,001 mg/g	$9 \times 10^3$ /g	kein Wachstum
K-2	Wasser	0,01 mg/g	$4 \times 10^3$ /g	kein Wachstum
K-3	Wasser	0,1 mg/g	$7 \times 10^3$ /g	kein Wachstum
K-4	Wasser	1 mg/g	$1 \times 10^3$ /g	kein Wachstum
K-5	Wasser	10 mg/g	$3 \times 10^2$ /g	kein Wachstum
K-6	Wasser	100 mg/g	$8 \times 10^1$ /g	kein Wachstum
K-7	Lösemittel*	0,001 mg/g	$2 \times 10^4$ /g	kein Wachstum
K-8	Lösemittel*	0,01 mg/g	$3 \times 10^3$ /g	kein Wachstum
K-9	Lösemittel*	0,1 mg/g	$8 \times 10^2$ /g	kein Wachstum
K-10	Lösemittel*	1 mg/g	$4 \times 10^2$ /g	kein Wachstum
K-11	Lösemittel*	10 mg/g	$6 \times 10^1$ /g	kein Wachstum
K-12	Lösemittel*	100 mg/g	< 10/g	kein Wachstum

\* hier Rapsöl

## Patentansprüche

21

1. Verfahren zum Schützen von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen vor mikrobiellem Befall, umfassend das Verteilen oder Auftragen einer antimikrobiellen Zusammensetzung auf der Oberfläche der Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteile, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung
  - (ii) wenigstens einen lipophilen GRAS(Generally Recognized As Safe)-Aromastoff und
  - (ii) wenigstens einen hydrophilen GRAS-Aromastoffenthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die lipophilen GRAS-Aromastoffe ausgewählt sind aus (a<sub>1</sub>) lipophilen GRAS-Aroma-Alkoholen oder deren Derivate, (b) Polyphenolverbindungen, (c<sub>1</sub>) lipophilen GRAS-Aromasäuren oder deren Derivate, (d) Phenolen oder deren Derivate, (e<sub>1</sub>) lipophilen Estern, (f) Terpenen, (g) Acetalen, (h<sub>1</sub>) lipophilen Aldehyden und (i) etherischen Ölen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung wenigstens zwei lipophile GRAS-Aromastoffe, vorzugsweise zwei lipophile GRAS-Aroma-Alkohole (a<sub>1</sub>), enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei die lipophilen GRAS-Aroma-Alkohole ausgewählt sind aus: aromatischen GRAS-Aroma-Alkoholen, umfassend Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, 1-Phenylethanol, Zimtalkohol, Hydrozimtalkohol, 1-Phenyl-1-Propanol und Anisalkohol und aliphatischen GRAS-Aroma-Alkoholen, umfassend n-Butylalkohol, iso-Butylalkohol, Hexylalkohol, L-Menthol, Octylalkohol, Heptylalkohol, n-Amylalkohol, iso-Amylalkohol, Anisalkohol, Citronellol, n-Decylalkohol, Geraniol,  $\beta$ - $\gamma$ -Hexanol, Laurylalkohol, Linalool, Nerolidol, Nonadienol, Nonylalkohol, Rhodinol, Terpineol, Borneol, Clineol, Anisol, Cuminalkohol, 10-Undecen-1-ol und 1-Hexadecanol und deren Derivate, wobei die aromatische GRAS-Aroma-Alkohole, insbesondere Benzylalkohol, bevorzugt sind.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei

## 22

der hydrophile GRAS-Aromastoff ein hydrophiler, alkoholischer GRAS-Aromastoff ( $a_h$ ) oder ein hydrophiler, nichtalkoholischer GRAS-Aromastoff ist, wobei der hydrophile, alkoholische GRAS-Aromastoff ( $a_h$ ) vorzugsweise ein einwertiger oder mehrwertiger Alkohol mit 2 bis 10, besonders bevorzugt mit 2 bis 7 C-Atomen ist, der insbesondere ausgewählt ist aus Acetoin, Ethylalkohol, Propylalkohol, iso-Propylalkohol, Propylenglykol und Glycerin und der hydrophile, nichtalkoholische GRAS-Aromastoff eine hydrophile organische GRAS-Aromasäure ( $c_h$ ) mit 1 bis 15 C-Atomen oder ein physiologisches Salz derselben, ein hydrophiles Acetat ( $e_h$ ) oder ein hydrophiler Aldehyd ( $h_h$ ) ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei die hydrophile organische Säure ( $c_h$ ) 2 bis 10 C-Atome aufweist und insbesondere ausgewählt ist aus Essigsäure, Aconitsäure, Ameisensäure, Apfelsäure, Milchsäure, Phenylessigsäure, Citronensäure, Mandelsäure, Weinsäure, Fumarsäure, Tanninsäure, Hydrozimtsäure und deren physiologischen Salze; das hydrophile Acetat ( $e_h$ ) ausgewählt ist aus Allicin, Triacetin, Kaliumacetat, Natriumacetat und Calciumacetat; und/oder der hydrophile Aldehyd ( $h_h$ ) ausgewählt ist aus Furfurol, Propionaldehyd und Vanillin.
7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% Benzylalkohol oder eines Gemisches von Benzylalkohol mit Ethanol und/oder Isopropanol enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung zwei lipophile GRAS-Aroma-Alkohole ( $a_l$ ), jedoch kein Benzylalkohol und keine Polyphenolverbindungen (b) enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung Benzylalkohol und/oder eine Polyphenolverbindung (b), jedoch keine weiteren GRAS-Aroma-Alkohole enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung ausschließlich nichtalkoholische, hydrophile GRAS-Aromastoffe, insbesondere ausschließlich eine hydrophile GRAS-Aromasäure (c<sub>h</sub>) enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung 0,01 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 90 Gew.-% Benzylalkohol oder Polyphenolverbindungen (b) und 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-% hydrophile, nicht-alkoholische GRAS-Aromastoffe enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung (A) einen oder mehrere GRAS-Aroma-Alkohole (a) oder deren Derivate und (B) einen oder mehrere Aromastoffe, ausgewählt aus Polyphenolverbindungen (b) und lipophile GRAS-Aromasäuren oder deren Derivate (c) enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 99 Gew.-%, Komponente (a), 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, Komponente (b) und 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, Komponente (c) enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung weitere GRAS-Aromastoffe, ausgewählt aus (d) Phenolen oder deren Derivate, (e<sub>1</sub>) lipophilen Estern, (f) Terpenen, (g) Acetalen, (h<sub>1</sub>) lipophilen Aldehyden und (i) etherischen Ölen.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, wobei die Komponente (A) der antimikrobiellen Zusammensetzung Benzylalkohol als notwendigen Bestandteil (a<sub>1</sub>) und gegebenenfalls einen oder mehrere weitere lipophile GRAS-Aroma-Alkohole oder deren Derivate (a<sub>1</sub>) enthält.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15, wobei die Polyphenolverbindung (b) ausgewählt ist aus:  
Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol, Cyclohexan, Resveratrol, Usninsäure, Acylpolyphenolen, Ligninen, Anthocyane, Flavonen, Catechinen, Gallussäurederivaten, Kaffesäure, Flavonoiden, Derivaten der genannten Polyphenole und Extrakten aus Camellia Primula und die lipophile GRAS-Säure (c) ausgewählt ist aus:  
Adipinsäure, Capronsäure, Pelagonsäure, Phenoxyessigsäure, Valeriansäure, iso-Valeriansäure, Zimtsäure, Mandelsäure und deren Derivate.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 75 Gew.-% Benzylalkohol; 0 bis 99,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 99 Gew.-% Komponente (a); und 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% Komponente (b); 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-% Komponente (c) enthält.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung weitere lipophile GRAS-Aromastoffe (d) - (i) enthält, vorzugsweise 0,001 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 9 Gew.-%, der weiteren GRAS-Aromastoffe (d) - (i).
19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die weiteren lipophilen GRAS-Aromastoffe Phenole (d) und/oder etherische Öle (i) sind.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung keine Derivate der GRAS-Aromastoffe enthält.
21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 20, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung ein oder zwei lipophile GRAS-Aroma-Alkohole (a) und wenigstens eine Polyphenolverbindung (b) enthält.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei die Polyphenolverbindung (b) Tannin ist.
23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung 20 - 98 Gew.-% Benzylalkohol und 0,01 - 10 Gew.-% Tannin enthält.
24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung weiterhin ein oder mehrwertige Alkohole mit 2 bis 10 C-Atomen, Emulgatoren, Stabilisatoren, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Lösemittel und/oder Trägerstoffe enthält.
25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung ausschließlich aus GRAS-Aromastoffen besteht.
26. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, wobei das Verteilen oder Auftragen während der Anzucht, dem Anbau, vor und/oder nach der Ernte erfolgt und vorzugsweise eine Applikation der antimikrobiellen Zusammensetzung auf die Oberfläche der Pflanzen und/oder der Pflanzenmaterialien umfasst.
27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei die Applikation auf die Oberfläche der Pflanzen und/oder der Pflanzenmaterialien durch Sprühen, Tauchen oder Vernebeln erfolgt.
28. Verfahren zum Schützen von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen vor mikrobiellem Befall, umfassend das Verteilen der antimikrobiellen Zusammensetzung in der Pflanze und/oder dem Pflanzenbestandteil, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung wenigstens zwei GRAS(Generally Recognized As Safe)-Aromastoffe enthält.
29. Verfahren nach Anspruch 28, wobei die GRAS-Aromastoffe ausgewählt sind aus
  - (a) GRAS-Aroma-Alkoholen oder deren Derivate, (b) Polyphenolverbindungen,

(c) GRAS-Aromasäuren oder deren Derivate, (d) Phenolen oder deren Derivate, (e) Estern, (f) Terpenen, (g) Acetalen, (h) Aldehyden und (i) etherischen Ölen.

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung wenigstens einen GRAS-Aroma-Alkohol (a) vorzugsweise einen aromatischen GRAS-Aroma-Alkohol und insbesondere Benzylalkohol, enthält.

31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% Ethanol, Isopropanol oder Benzylalkohol oder eines Gemisches dieser Stoffe enthält.

32. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung wenigstens einen hydrophilen, alkoholischen GRAS-Aromastoff und/oder einen hydrophilen, nichtalkoholischen GRAS-Aromastoff enthält.

33. Verfahren nach Anspruch 32, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung weiterhin Benzylalkohol und/oder eine Polyphenolverbindung (b) enthält.

34. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung

(A) einen oder mehrere GRAS-Aroma-Alkohole (a) oder deren Derivate und

(B) einen oder mehrere Aromastoffe, ausgewählt aus

(b) Polyphenolverbindungen und

(c) GRAS-Aromasäuren oder deren Derivate

enthält.

35. Verfahren nach Anspruch 34, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 99 Gew.-%, Komponente (a), 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, Komponente (b) und 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, Komponente (c) enthält.

36. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 35, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung Benzylalkohol und wenigstens einen weiteren GRAS-Aromastoff enthält.

37. Verfahren nach Anspruch 36, wobei die weiteren GRAS-Aromastoffe ausgewählt sind aus (a) GRAS-Aroma-Alkoholen oder deren Derivate, (b) Polyphenolverbindungen, (c) GRAS-Aromasäuren oder deren Derivate, (d) Phenolen oder deren Derivate, (e) Estern, (f) Terpenen, (g) Acetalen, (h) Aldehyden und (i) etherischen Ölen.

38. Verfahren nach Anspruch 37, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% Benzylalkohol oder eines Gemisches von Benzylalkohol mit Ethanol und/oder Isopropanol enthält.

39. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 34 bis 37, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung

- (a1) Benzylalkohol als notwendigen Bestandteil und gegebenenfalls
- (a2) einen oder mehrere weitere GRAS-Aroma-Alkohole oder deren Derivate **und**
- (b) eine oder mehrere Polyphenolverbindungen **und/oder**
- (c) eine oder mehrere GRAS-Säuren oder deren Derivate

enthält.

40. Verfahren nach Anspruch 39, wobei der weitere GRAS-Aroma-Alkohol (a2) ausgewählt ist aus:

Acetoin, Ethylalkohol, Propylalkohol, iso-Propylalkohol, Propylenglykol, Glycerin, n-Butylalkohol, iso-Butylalkohol, Hexylalkohol, L-Menthol, Octylalkohol, Zimtalkohol,  $\alpha$ -Methylbenzylalkohol, Heptylalkohol, n-Amylalkohol, iso-Amylalkohol, Anisalkohol, Citronellol, n-Decylalkohol, Geraniol,  $\beta$ - $\gamma$ -Hexanol, Laurylalkohol, Linalool, Nerolidol, Nonadienol, Nonylalkohol, Rhodinol, Terpineol, Borneol, Cineol, Anisol, Cuminalkohol, 10-Undecen-1-ol, 1-Hexadecanol oder deren Derivate,

die Polyphenolverbindung (b) ausgewählt ist aus:

## 28

Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol, Cyclohexan, Resveratrol, Usninsäure, Acylpolyphenolen, Ligninen, Anthocyane, Flavonen, Catechinen, Gallussäurederivaten, Kaffesäure, Flavonoiden, Derivaten der genannten Polyphenole und Extrakte aus *Camellia* *Primula* und die GRAS-Säure (c) ausgewählt ist aus:

Essigsäure, Aconitsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Apfelsäure, Capronsäure, Hydrozimtsäure, Pelagonsäure, Milchsäure, Phenoxyessigsäure, Phenylessigsäure, Valeriansäure, iso-Valeriansäure, Zimtsäure, Citronensäure, Mandelsäure, Weinsäure, Fumarsäure, Tanninsäure und deren Derivate.

41. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung

0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 75 Gew.-% Benzylalkohol;  
0 bis 99,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 99 Gew.-% Komponente (a2); und  
0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% Komponente (b),  
0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-% Komponente (c)  
enthält.

42. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 39 bis 41, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung noch weitere GRAS-Aromastoffe, ausgewählt aus (d) Phenolen, (e) Estern, (f) Terpenen, (g) Acetalen, (h) Aldehyden und (i) etherischen Ölen, enthält.

43. Verfahren nach Anspruch 42, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung 0,001 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 9 Gew.-%, der weiteren GRAS-Aromastoffe (d) - (i) enthält.

44. Verfahren nach Anspruch 42 oder 43, wobei die weiteren GRAS-Aromastoffe Phenole (d) und/oder etherische Öle (i) sind.

45. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 44, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung keine Derivate der GRAS-Aromastoffe enthält.

46. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 39 bis 45, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung ein oder zwei GRAS-Aroma-Alkohole (a2) und wenigstens eine Polyphenolverbindung (b) enthält.

47. Verfahren nach Anspruch 46, wobei die Polyphenolverbindung (b) Tannin ist.

48. Verfahren nach Anspruch 47, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung 20 - 98 Gew.-% Benzylalkohol und 0,01 - 10 Gew.-% Tannin enthält.

49. Verfahren nach Anspruch 28, wobei die antimikrobielle Zusammensetzung in den Ansprüchen wie 1 bis 25, insbesondere wie in den Ansprüchen 12 bis 25, definiert ist.

50. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 49, wobei das Verteilen der antimikrobiellen Zusammensetzung während Anzucht, dem Anbau oder vor der Ernte erfolgt und vorzugsweise durch eine Zugabe der antimikrobiellen Zusammensetzung zu Nährboden, Nährstofflösungen und/oder Wasser erfolgt.

51. Verfahren zum Schützen von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen vor Insekten und Insektenlarven, umfassend  
(i) das Verteilen oder Auftragen einer insektiziden Zusammensetzung auf der Oberfläche der Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteile und/oder  
(ii) das Verteilen einer insektiziden Zusammensetzung in der Pflanze und/oder dem Pflanzenbestandteil,  
wobei die insektizide Zusammensetzung eine wie in Ansprüchen 1 bis 25 und 28 bis 49 definierte GRAS-aromastoffhaltige Zusammensetzung ist.

52. Verfahren nach Anspruch 51, wobei das Verteilen oder Auftragen der insektiziden Zusammensetzung auf der Oberfläche der Pflanze und/oder Pflanzenbestandteile während der Anzucht, dem Anbau, vor und/oder nach der Ernte erfolgt und vorzugsweise eine Applikation der insektiziden Zusammensetzung auf die Oberfläche der Pflanzen und/oder der Pflanzenmaterialien umfasst.

53. Verfahren nach Anspruch 52, wobei die Applikation auf die Oberfläche der Pflanzen und/oder der Pflanzenmaterialien durch Sprühen, Tauchen oder Vernebeln erfolgt.
54. Verfahren nach Anspruch 51, wobei das Verteilen der insektiziden Zusammensetzung in der Pflanze und/oder Pflanzenbestandteil während Anzucht, dem Anbau oder vor der Ernte erfolgt und vorzugsweise durch eine Zugabe der insektiziden Zusammensetzung zu Nährboden, Nährstofflösungen und/oder Wasser erfolgt.
55. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 54, wobei die Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteile ausgewählt sind aus Baumwolle, Getreide, Reis, Mais, Kartoffeln, Tabak, Kaffee, Kakao, Tee, Gemüse, Obst, Nüsse, Gewürze, Kräuter, Saatgut, Zierpflanzen, Zucht- und Schnittblumen.
56. Insektizid, umfassend eine Zusammensetzung, wie in den Ansprüchen 1 bis 25 und 28 bis 49 definiert.
57. Biozid, insbesondere Fungizid und Bakterizid, umfassend die antimikrobielle Zusammensetzung, wie in den Ansprüchen 1 bis 25 definiert.
58. Verwendung einer insektiziden Zusammensetzung, wie in Ansprüchen 1 bis 25 und 28 bis 49 definiert, zur Behandlung von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen.
59. Verwendung einer antimikrobiellen Zusammensetzung, wie in Ansprüchen 1 bis 25 und 28 bis 49 definiert, zur Behandlung von Pflanzen und/oder Pflanzenbestandteilen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08344

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 A01N31/04 A01N37/40 // (A01N31/04, 65:00, 37:40, 37:36, 31:02),  
(A01N37/40, 65:00, 37:36, 31:04, 31:02)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, CAB Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199251 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1992-420381 XP002157097 & JP 04 316506 A (NAKANO SUMESE KK), 6 November 1992 (1992-11-06) abstract	1-50, 55-59
X	WO 98 58540 A (SCHUER JOERG PETER) 30 December 1998 (1998-12-30) cited in the application page 4, line 10 -page 12, line 4 page 16, line 25 -page 21, line 25 page 37 -page 49	6, 56, 57
Y	---	1-5, 7-55, 58, 59
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2001

Date of mailing of the international search report

23/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08344

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CA 2 012 288 A (STERLING DRUG INC) 16 September 1990 (1990-09-16)  page 2, line 1 -page 5, line 16 —	1-5, 7-50,57, 59
Y	US 5 814 325 A (ROD ROBERT L) 29 September 1998 (1998-09-29)  the whole document —	1-5, 7-55,58, 59
Y	WO 95 31100 A (MCCORMAC DENNIS J DOING BUSINE) 23 November 1995 (1995-11-23) page 1, line 1 - line 7 page 2, line 27 -page 6, line 11 page 7, line 1 - line 2 —	51-55,58
Y	WO 98 54971 A (ECOSMART TECHNOLOGIES INC) 10 December 1998 (1998-12-10) page 1, line 30 -page 3, line 19 page 4, line 9 -page 6, line 5 —	51-55,58
Y	FR 2 228 434 A (DELPECH LUCIEN) 6 December 1974 (1974-12-06)  page 1, line 5 -page 2, line 1 page 4, line 16 - line 34 —	1-5, 7-50,57, 59
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198946 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1989-337764 XP002157098 & SE 8 900 902 A (THORSELL W), 13 May 1989 (1989-05-13) abstract —	51-56,58
X	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1971-54313S XP002157099 & JP 46 028797 B (SHIOI K) abstract —	51-56,58
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199216 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C05, AN 1992-127230 XP002157100 & JP 04 069308 A (DOI K), 4 March 1992 (1992-03-04) abstract —	51-56,58
		-/-

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 00/08344

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 December 1998 (1998-12-31) & JP 10 259103 A (DAINIPPON), 29 September 1998 (1998-09-29) abstract ----	51-56,58
X	WO 96 29895 A (SCHUER JOERG PETER) 3 October 1996 (1996-10-03) cited in the application the whole document ----	6,56,57
P,X	WO 00 27192 A (MENNO CHEMIE VERTRIEBSGES MBH ; NEVERMANN JAN (DE); HOEFFLER JUTTA) 18 May 2000 (2000-05-18) page 3, paragraph 1 -page 10; claim 1 ----	28-50
P,X	WO 00 03612 A (SCHUER JOERG PETER) 27 January 2000 (2000-01-27) the whole document -----	51-56,58

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08344

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
JP 4316506	A 06-11-1992	NONE			
WO 9858540	A 30-12-1998	DE 19726429 A		24-12-1998	
		AU 8628798 A		04-01-1999	
		BR 9810305 A		12-09-2000	
		CN 1265006 T		30-08-2000	
		EP 0991318 A		12-04-2000	
		PL 337658 A		28-08-2000	
CA 2012288	A 16-09-1990	NONE			
US 5814325	A 29-09-1998	US 5653991 A		05-08-1997	
		WO 9905910 A		11-02-1999	
		AU 4145297 A		22-02-1999	
WO 9531100	A 23-11-1995	US 5489433 A		06-02-1996	
		AU 1697695 A		05-12-1995	
		EP 0760599 A		12-03-1997	
WO 9854971	A 10-12-1998	US 6004569 A		21-12-1999	
		AU 7251298 A		21-12-1998	
		BR 9809945 A		01-08-2000	
		CN 1259018 T		05-07-2000	
		EP 0991320 A		12-04-2000	
		JP 2000513027 T		03-10-2000	
		NO 995902 A		07-02-2000	
		PL 337222 A		14-08-2000	
FR 2228434	A 06-12-1974	NONE			
SE 8900902	A 13-05-1989	SE 505244 C		21-07-1997	
JP 46028797	B	NONE			
JP 4069308	A 04-03-1992	NONE			
JP 10259103	A 29-09-1998	NONE			
WO 9629895	A 03-10-1996	AU 5275096 A		16-10-1996	
		DE 19612340 A		07-11-1996	
		EP 0762837 A		19-03-1997	
		JP 10501445 T		10-02-1998	
WO 0027192	A 18-05-2000	DE 19850994 A		11-05-2000	
		AU 6087699 A		29-05-2000	
WO 0003612	A 27-01-2000	DE 19831288 A		27-01-2000	
		DE 19831306 A		27-01-2000	
		DE 19831309 A		27-01-2000	
		AU 5036699 A		07-02-2000	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08344

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 A01N31/04 A01N37/40 // (A01N31/04, 65:00, 37:40, 37:36, 31:02),  
 (A01N37/40, 65:00, 37:36, 31:04, 31:02)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, CAB Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199251 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1992-420381 XP002157097 & JP 04 316506 A (NAKANO SUMESE KK), 6. November 1992 (1992-11-06) Zusammenfassung	1-50, 55-59
X	WO 98 58540 A (SCHUER JOERG PETER) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 10 -Seite 12, Zeile 4 Seite 16, Zeile 25 -Seite 21, Zeile 25 Seite 37 -Seite 49	6, 56, 57
Y	—	1-5, 7-55, 58, 59

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12. Januar 2001

23/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax (+31-70) 340-3016

Lamers, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08344

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	CA 2 012 288 A (STERLING DRUG INC) 16. September 1990 (1990-09-16)  Seite 2, Zeile 1 -Seite 5, Zeile 16 ---	1-5, 7-50,57, 59
Y	US 5 814 325 A (ROD ROBERT L) 29. September 1998 (1998-09-29)  das ganze Dokument ---	1-5, 7-55,58, 59
Y	WO 95 31100 A (MCCORMAC DENNIS J DOING BUSINE) 23. November 1995 (1995-11-23) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 7 Seite 2, Zeile 27 -Seite 6, Zeile 11 Seite 7, Zeile 1 - Zeile 2 ---	51-55,58
Y	WO 98 54971 A (ECOSMART TECHNOLOGIES INC) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) Seite 1, Zeile 30 -Seite 3, Zeile 19 Seite 4, Zeile 9 -Seite 6, Zeile 5 ---	51-55,58
Y	FR 2 228 434 A (DELPECH LUCIEN) 6. Dezember 1974 (1974-12-06)  Seite 1, Zeile 5 -Seite 2, Zeile 1 Seite 4, Zeile 16 - Zeile 34 ---	1-5, 7-50,57, 59
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198946 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1989-337764 XP002157098 & SE 8 900 902 A (THORSELL W), 13. Mai 1989 (1989-05-13) Zusammenfassung ---	51-56,58
X	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1971-54313S XP002157099 & JP 46 028797 B (SHIOI K) Zusammenfassung ---	51-56,58
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199216 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C05, AN 1992-127230 XP002157100 & JP 04 069308 A (DOI K), 4. März 1992 (1992-03-04) Zusammenfassung ---	51-56,58

-/-

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08344

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31. Dezember 1998 (1998-12-31) & JP 10 259103 A (DAINIPPON), 29. September 1998 (1998-09-29) Zusammenfassung ----	51-56,58
X	WO 96 29895 A (SCHUER JOERG PETER) 3. Oktober 1996 (1996-10-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	6,56,57
P,X	WO 00 27192 A (MENNO CHEMIE VERTRIEBSGES MBH ;NEVERMANN JAN (DE); HOEFFLER JUTTA) 18. Mai 2000 (2000-05-18) Seite 3, Absatz 1 -Seite 10; Anspruch 1 ----	28-50
P,X	WO 00 03612 A (SCHUER JOERG PETER) 27. Januar 2000 (2000-01-27) das ganze Dokument -----	51-56,58

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08344

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 4316506	A	06-11-1992		KEINE
WO 9858540	A	30-12-1998	DE 19726429 A AU 8628798 A BR 9810305 A CN 1265006 T EP 0991318 A PL 337658 A	24-12-1998 04-01-1999 12-09-2000 30-08-2000 12-04-2000 28-08-2000
CA 2012288	A	16-09-1990	KEINE	
US 5814325	A	29-09-1998	US 5653991 A WO 9905910 A AU 4145297 A	05-08-1997 11-02-1999 22-02-1999
WO 9531100	A	23-11-1995	US 5489433 A AU 1697695 A EP 0760599 A	06-02-1996 05-12-1995 12-03-1997
WO 9854971	A	10-12-1998	US 6004569 A AU 7251298 A BR 9809945 A CN 1259018 T EP 0991320 A JP 2000513027 T NO 995902 A PL 337222 A	21-12-1999 21-12-1998 01-08-2000 05-07-2000 12-04-2000 03-10-2000 07-02-2000 14-08-2000
FR 2228434	A	06-12-1974	KEINE	
SE 8900902	A	13-05-1989	SE 505244 C	21-07-1997
JP 46028797	B		KEINE	
JP 4069308	A	04-03-1992	KEINE	
JP 10259103	A	29-09-1998	KEINE	
WO 9629895	A	03-10-1996	AU 5275096 A DE 19612340 A EP 0762837 A JP 10501445 T	16-10-1996 07-11-1996 19-03-1997 10-02-1998
WO 0027192	A	18-05-2000	DE 19850994 A AU 6087699 A	11-05-2000 29-05-2000
WO 0003612	A	27-01-2000	DE 19831288 A DE 19831306 A DE 19831309 A AU 5036699 A	27-01-2000 27-01-2000 27-01-2000 07-02-2000